

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-031965

(43)Date of publication of application : 21.02.1984

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/09

(21)Application number : 57-142458

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.08.1982

(72)Inventor : NAKARAI TOYOAKI  
OIZUMI ISAO  
YASUI MASAOKI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC RECEPTOR AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photoreceptor having high sensitivity to light in a near IR region, and no toxicity, by forming a charge generating layer with an org. film consisting of a phthalocyanine compd. contg. a metal of group IV and a shifting agent, and forming a charge transfer layer on said layer.

CONSTITUTION: A thin org. film made of a phthalocyanine compd. contg. a metal of group IV formed on a conductive substrate is brought into contact with at least one shifting agent selected from a group consisting of quinoline derivs., indole derivs., benzotriazole derivs., bipyridine derivs., and phenanthroline derivs. to form a charge generating layer. A charge transfer layer consisting of a charge transfer agent and a binder is formed on the charge generating layer. The metal of group IV of this invention is Ti, Sn, and/or Pb, and the phthalocyanine compd. contg. this metal is (TiPc), (TiClPc), and (TiClPcCl) obtd. by chlorinating one of benzene rings, and the like. The shifting agent used here is a compd. for shifting the absorption wavelength of the substance in contact with it to the side of longer wavelengths, and it is exemplified by a specified quinoline, indole, benzotriazole, bipyridine, and phenanthroline derivs.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—31965

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 5/06  
5/09

識別記号  
1 0 3

庁内整理番号  
7124—2H  
7447—2H

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月21日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 電子写真用感光体及びその製造法

大阪市此花区春日出中3丁目1  
番98号住友化学工業株式会社内

⑯ 特 願 昭57—142458

⑰ 発 明 者 安井誠明

⑱ 出 願 昭57(1982)8月16日

高槻市塚原2丁目40番地住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 半井豊明

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

高槻市塚原2丁目40番地住友化学工業株式会社内

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 発 明 者 大泉勇夫

㉒ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1) 導電性基板上に、第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物並びにキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビビリジン誘導体、およびフェナントロリン誘導体より成る群より選ばれた、1種又は2種以上のシフト化剤とから成る有機薄膜で構成した電荷発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成る電荷移動層を形成してなることを特徴とする積層型電子写真用感光体。

2) 導電性基板上に設けた第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物を有する有機薄膜を溶媒中に溶したキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビビリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体よ

り成る群から選ばれた1種又は2種以上のシフト化剤と接触させ電荷発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成る電荷移動層を形成することを特徴とする積層型電子写真用感光体の製造方法。

3) 第Ⅳ族金属がLi, Snおよび/またはPbであることを特徴とする特許請求の範囲第1項の積層型電子写真用感光体。

発明の詳細な説明

本発明は近赤外域に吸収を持つ半導体レーザー用感光体に関するものである。

近年半導体レーザーの発展は目ざましく、小型で安定したレーザー発振器が安価に入手出来るようになってきており、電子写真用光源として用いられ始めている。

しかし、このような装置に用いられる場合光源として用いられる半導体レーザー光の波長は比較的長波長のものに限定されている。短波長光を発振出来る半導体レーザーを電子写真用光源として用いるのは、寿命、出力等

を考慮すれば問題があるからである。

従って、従来用いられて来た比較的短波長側に吸収を持つ感光体を半導体レーザー用に用いるのは不適当であり、近赤外域に吸収を持つ感光体が必要となって来ている。

電子写真用感光体としては、無機化合物としては、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{CdS}$  及び  $\text{PbS}$  が知られており、有機化合物としてはポリビニルカルバゾール等が知られている。これらの無機化合物、有機化合物とも長波長側での感度が不十分な為、上記の近赤外域に中心波長を有する半導体レーザー光用に用いるには問題がある。また、無機化合物では強い毒性も欠点となっている。

半導体レーザー技術が進歩するにつれ、上記の欠点を克服する近赤外域の光に対し高感度であり、毒性が無く且つ耐久性のある感光体の出現が待ち望まれていた。

本発明は前記の現状に鑑みてなされたもので、その目的は近赤外領域の光に対し高感度であり毒性が無く、且つ耐久性のある新規な

電子写真用感光体とその製造方法とを提供することにある。

そこで本発明者らは鋭意努力した結果、このような電子写真用感光体の開発に成功し本発明に至ったのである。

即ち、本発明は導電性基板上に設けた第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物並びにキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビビリジン誘導体、およびフェナントロリン誘導体より成る群より選ばれた、1種又は2種以上のシフト化剤とから成る有機薄膜で構成した電荷発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成る電荷移動層を形成してなることを特徴とする積層型感光体に関するものであり、更にその製法即ち導電性基板上に設けた第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物を有する有機薄膜を、溶媒中に溶したキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビビリジン誘導体およびフェナントロリ

ン誘導体より成る群より選ばれた1種又は2種以上のシフト化剤と接触させて電荷発生層を形成し、その上に電荷移動剤と結合剤とから成る電荷移動層を形成することを特徴とする積層型電子写真用感光体の製造方法に関するものである。

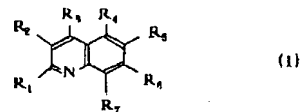
以下本発明について詳述する。

本発明の第Ⅳ族金属とは、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$  および/または  $\text{Pb}$  であり、これを含有するフタロシアニン化合物とは、チタニウム・フタロシアニン ( $\text{TiPc}$ )、モノクロルチタニウム・フタロシアニン ( $\text{TiClPc}$ )、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルチタニウム・フタロシアニンモノクロライド ( $\text{TiClPcCl}$ )、スズフタロシアニン ( $\text{SnPc}$ )、モノクロルスズ・フタロシアニン ( $\text{SnClPc}$ )、ベンゼン環の一つをクロル化したモノクロルスズ・フタロシアニンモノクロライド ( $\text{SnClPcCl}$ )、ナマリ・フタロシアニン ( $\text{PbC}\ell$ )、モノクロルナマリ・フタロシアニン ( $\text{PbClPc}$ )、ベンゼン環の一つをクロル化し、

たモノクロルナマリ・フタロシアニンモノクロライド ( $\text{PbClPcCl}$ ) 等のことである。

本発明に於いて使用されるシフト化剤とは、第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物と接触することにより、その吸収波長を長波長側にシフトさせる化合物のことである。該シフト化剤は特定のキノリン誘導体、インドール誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ビビリジン誘導体およびフェナントロリン誘導体より選ばれ1種又は2種以上が組合せて使用される。

キノリン誘導体とは一般式(1)式で表わされる化合物である。



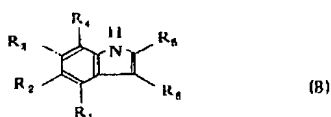
(ここに、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  は水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1

特開昭59-31965(3)

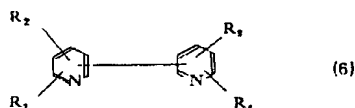
～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、カルボキシル基又は $-\text{COCnHm}$ で表わされ

且つnが1～10、mが8～20の整数のエステル基であるものとする。)

インドート誘導体とは一般式(3)式で表わされる化合物である。



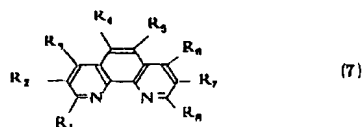
(ここに、 $R_1 \sim R_6$ は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は $-\text{COCnHm}$ で表わされ且つnが1～10、mが8～20



(ここに、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は $-\text{COCnHm}$ で表わされ且つnが1～10、mが8～20

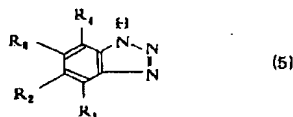
の整数のエステル基であるものとする。)

フェナントロリン誘導体とは一般式(7)式で表わされる化合物である。



の整数のエステル基であるものとする。)

ベンゾトリアゾール誘導体とは一般式(5)式で表わされる化合物である。



(ここに、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は $-\text{COCnHm}$ で表

わされ且つnが1～10、mが8～20の整数のエステル基である。)

ビビリジン誘導体とは一般式(6)式で表わされる化合物である。

(ここに、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基、アルデヒド基、カルボキシル基又は $-\text{COCnHm}$ で表わされ且つnが1～10、mが8～20

の整数のエステル基であるものとする。)

また、シフト化剤としての上記化合物の具体例としては、キノリン、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン、6-クロロキノリン、6-メトキシ-8-ニトロキノリン、7-ブロモ-6-ヒドロキシキノリン、インドール、β-インドールアセトン、β-インドールアセトニトリル、β-インドールアルデヒド、2-メチルインドール、5-クロロインドール、5-メトキシインドール、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、ビビリジン、4,4'-ビビリジン、2,2'-ビビリジン、

4-メチル-2,2'-ビビリジン、p-フェナントリン、m-フェナントリン、o-フェナントリン、バソキプロイン等がその例として挙げられる。

本発明の積層感光体は、導電性基板、第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物とシフト化剤とを接触させて形成した有機薄膜からなる電荷発生層、更に電荷移動剤と結合剤とを溶かし得た塗布液を塗布してなる電荷移動層とから構成される。シフト化剤を用いて電荷発生層を形成した後電荷移動層を形成する方法以外に、例えば第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物を導電性基板上に真空蒸着した後、その上に電荷移動剤、結合剤及びシフト化剤を溶剤に溶して得た塗布液を塗布して、近赤外域に吸収ピークを有する電荷発生層の形成と電荷移動層の形成とを同時に行うことも出来このような方法も本発明の範囲に含まれる。

本発明の第Ⅳ族金属を含有するフタロシア

ニン化合物の有機薄膜を形成するには、真空蒸着法を用いても良いし、スピンコート法を用いても良い。前者の場合、 $10^{-5} \sim 10^{-6}$  トル(Torr)の高真空下でフタロシアニン化合物を400~500℃に加熱することにより得られ、後者の場合、フタロシアニン化合物をビリジン、ジメチルホルムアミド等の溶剤に溶して得た塗布液を用いて、回転数3000~7000 rpmでスピンコーティングして得られる。

両コーティング法には一長一短があり簡便さの点からは後者が優れているが、得られた薄膜の吸光度の点からは前者が優れ、容易に大きな吸光度を持つ薄膜が得られる。

本発明において、第Ⅳ族金属を含有するフタロシアニン化合物の有機薄膜とシフト化剤とを接触させる方法には、次の方法がある。その一つの方法はシフト化剤をその可溶性溶剤に均一溶解させ、その溶剤に導電性基板上に設けた前記有機薄膜を浸漬(ディッピング)

する方法である。他の方法にはこの溶剤を有機薄膜上に均一にスプレーする方法及び減圧下でシフト化剤を蒸発させ均一に接触させる方法がある。尚シフト化剤のこの溶液中の濃度は0.8~80 wt%、好ましくは1.0~10.0 wt%である。

本発明の電荷発生層に用いる電子写真用感光体の構成については、前記の通りであるが、電荷移動層としては電荷発生層に生成した電荷を附層型電子写真用感光体表面迄移動させ得るものが好ましく、近赤外域に吸収を持つ半導体レーザー光を十分透過するものが良い。電荷移動層を電荷発生層上に形成するには、スピンコーター、ドクターブレード等により塗布する方法がある。即ち、電荷移動剤とその結合剤とを両者の溶剤中に溶して得た塗布液を塗布する方法である。

電荷移動層に用いる電荷移動剤としては、ホール伝導性のものなら良く、例えば、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、8-(N

-メチル-N-フェニルヒドラゾン)メチル-9-エチルカルバゾール、トリフェニルメタン、フルオレン、1,2-ベンゾフルオレン、2,3-ベンゾフルオレン、2,5-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、p-(ジメチルアミノ)スチルベン、ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-(2-ピリジル)-3-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、3,3'-ビス(1,5-ジフェニル-2-ピラゾリン)、3,3'-ビス(1,4,5-トリフェニル-2-ピラゾリン)、3,3'-ビス(1,5-ジフェニル-4,5-ジメチル-2-ピラゾリン)等が例示される。

電荷移動層に用いる結合剤としては、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピラゾリン、ポリビニルピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-

ブタジエン共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、メチルペンテンポリマー、ポリサルフォン、ポリエーテル、サルホン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等がある。

以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 参考例 1

チタニウム・フタロシアニン (TiPc) を  $1 \times 10^{-6}$  トル (Torr) の真空下で約  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  に加熱しガラス基板上に真空蒸着した。水晶振動式膜厚計 (日本真空技術製) で膜厚を測定すると、 $120 \text{ nm}$  であった。UV-VIS スペクトロメーター (島津 UV210A) を用いて吸収曲線を測定すると、最大吸収波長は  $720 \text{ nm}$  であったが、該基板をキノリンを  $1 \text{ wt}\%$  均一溶解させたヘブタン溶液中に浸漬 (ディッピング) し、 $85^\circ\text{C}$  で  $0.5 \text{ h}$  乾燥したところ、最大吸収波長は第 1 図の如く、 $880 \text{ nm}$  にシフトしていた。

ランプ (ワコム製) を外部光源とし、モノクロメーター (ジョバン・イボン製) で単色光にして外部光入力部より照射することにより、該感光体の表面電位の光感衰を測定した。

その結果、近赤外域の  $880 \text{ nm}$  の単色光を用いた場合、半減露光量 (電位残留率が  $\frac{1}{2}$  になる時間と光強度の積) は  $1.4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  であった。

#### 比較例 1

銅フタロシアニン ( $\mu$  型) を  $5 \times 10^{-6}$  トル (Torr) でアルミ蒸着基板上に真空蒸着して、実施例 1 のチタニウム・フタロシアニンと同様の試料を製作し、同一条件で表面電位の光感衰を測定したところ、 $880 \text{ nm}$  の単色光に対する半減露光量は  $0.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  以上であり、実施例 1 のチタニウム・フタロシアニンに比べ大幅に感度が悪かった。

銅フタロシアニンをガラス基板上に真空蒸着して吸収曲線を測定したところ、第 2

#### 実施例 1

チタニウム・フタロシアニンを  $1 \times 10^{-6}$  トル (Torr) の真空下で加熱し、水晶振動式膜厚計でモニタリングしながら、アルミニウム蒸着基板上に  $110 \text{ nm}$  真空蒸着した。これをキノリンを  $1 \text{ wt}\%$  溶解させたヘブタン溶液中に浸漬 (ディッピング) し、 $85^\circ\text{C}$  で  $0.5 \text{ h}$  乾燥し電荷発生層を形成した。

1-フェニル-5-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリンを  $5 \text{ g}$ 、ポリカーボネートを  $5 \text{ g}$ 、テトラヒドロフラン  $90 \text{ g}$  に溶解して得られた溶液を用いて、該基板上にスピニングし、 $90^\circ\text{C}$  で  $5$  分間乾燥し電荷移動層を膜厚が  $1.5 \mu\text{m}$  になるように形成した。

静電気帯電試験装置 (川口製機製) を用い、前記積層型感光体を  $7 \text{ kV}$  のコロナ放電で負に帯電させた。その後、 $500 \text{ WXe}$

図の如く、 $690 \text{ nm}$  に吸収ピークが見られたが、 $880 \text{ nm}$  に於ける吸光度は低かった。

#### 実施例 2

ガラス基板上に電極間隔  $800 \mu\text{m}$  の金電極を真空蒸着により形成した。該電極上に実施例 1 と同様な方法で水晶振動式膜厚計でモニタリングしながら、チタニウム・フタロシアニンを膜厚が  $110 \text{ nm}$  となるように真空蒸着した後、キノリン  $1 \text{ wt}\%$  を均一溶解させたトリクロルエチレンに短時間浸漬 (ディッピング) し、 $100^\circ\text{C}$  で  $0.5 \text{ h}$  乾燥することにより表面電流型セルを形成した。

上記電極間に  $8 \text{ V}$  の電圧を印加し、 $500 \text{ WXe}$  ランプ (ワコム製) を光源としモノクロメーター (ジョバン・イボン製) により  $880 \text{ nm}$  の単色光を照射して光電流を測定したところ、 $1.5 \times 10^{-11} \text{ A}$  であった。

## 比較例 2

ガラス基板上に電極間隔  $800\text{ }\mu\text{m}$  の電極を金液槽で形成しその上に実施例 1 と同様な方法で銅フタロシアニン (B 型) を  $110\text{ }\mu\text{m}$  <sup>厚に</sup> 真空蒸着して表面電流型セルを形成した。前記の方法で光電流を測定したところ、 $8 \times 10^{-12}\text{ A}$  であった。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明に於ける参考例 1 のチタニウム・フタロシアニン真空蒸着膜及びシフト化剤処理後の同真空蒸着膜の吸光度 ( $0 \sim 2\text{ A h s.}$ ) と波長との関係を示したものである。

第 2 図は比較例 1 の銅フタロシアニン真空蒸着膜の吸光度 ( $0 \sim 2\text{ A h s.}$ ) と波長との関係を示したものである。

